# COURS DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

**Dr. Lotfi Mouni**
**Maitres de conférences classe A,**
**Directeur du laboratoire de recherche LGVRNAQ**

# I Spectroscopie infrarouge

## I - Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8µm à 1000 µm. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5µm) soit 12500-4000 $cm^{-1}$), le moyen infrarouge (2,5 à 25µm soit 4000-400 $cm^{-1}$) et le lointain infrarouge (25 à 1000µm soit 400-10 $cm^{-1}$)

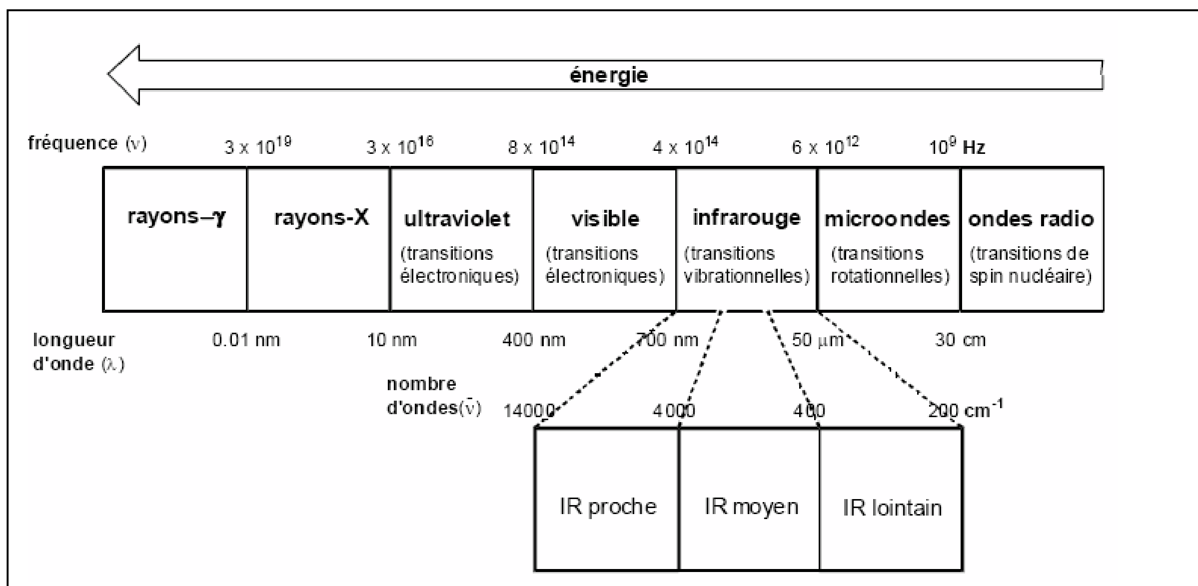



**Figure 1**. Le spectre électromagnétique

## I.1 Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski (Figure 2).

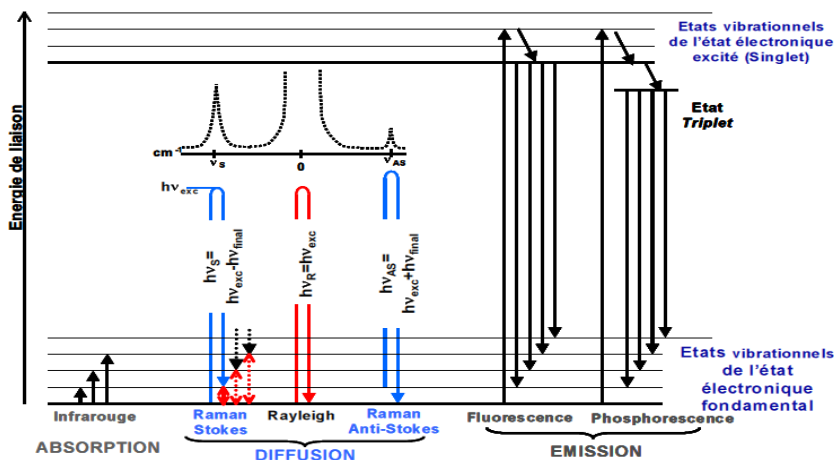
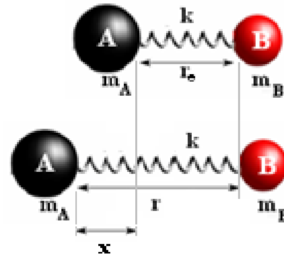



**Figure 4**. Le diagramme de Jablonski

### a- Molécule diatomique

Les molécules diatomiques (H-H, H-Cl, C=O,…), ne vibrent que d'une seule façon, ils se déplacent, comme s'ils étaient attachés par un ressort, en se rapprochant et s'éloignant l'un de l'autre : c'est la vibration de valence. On peut donc représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses ($m_A$ et $m_B$) reliées par un ressort de constante de force k et de longueur r, qui se tend et se détend à une certaine fréquence ν. Le modèle mathématique employé est alors celui du vibrateur harmonique. Il se compose de deux masses en équilibre à une certaine distance $r_e$, toute variation de cette distance x ($x = r - r_e$) génère une force F de rappel proportionnelle à x. (boule accrochée à un ressort).




$F = -k x$
$F = m \gamma = m\, d^2x/dt^2$
$kx = -m\, d^2x/dt^2$
C'est l'équation différentielle d'un mouvement en cos(t), en posant : $x = A \cos 2\nu t$
il vient
$-k/m\ A \cos 2\pi\nu t = -4\pi^2\nu^2 A \cos 2\pi\nu t$
$k/m = 4\pi^2\nu^2$ d'où $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$

La fréquence de vibration ne dépend que des propriétés du système par k et m. Il n'y a qu'une fréquence caractéristique d'un système.
Avec deux masses $m_1$ et $m_2$ reliées entre elles par un ressort, le calcul équivalent, fait apparaître la masse réduite:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} = \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B}$$

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{(m_A + m_B)} \quad \text{soit} \quad 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k\,(m_A + m_B)}{m_A \cdot m_B}}$$

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Le nombre d'onde est donné par la relation : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

D'où la Loi de Hooke $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$

c : la célérité de la lumière

$\sigma = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ est la fréquence exprimée en nombre d'ondes ($cm^{-1}$) .

La fréquence d'élongation dépend à la fois de la masse des atomes et de la force de la liaison.
Avec la quantification, l'énergie du vibrateur se trouve quantifiée selon $E_v = h\nu\,(v+1/2)$, v est le nombre quantique de vibration et ν est la fréquence du vibrateur qui reste inchangée.

D'où $E_v = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,(v+1/2)$

**b- Molécules polyatomiques.**

Dans le cas de molécules polyatomiques, le nombre de liaisons augmente et la géométrie des liaisons se complexifie. D'après la théorie vibrationnelle, une molécule contenant N atomes a 3N-6 degrés de liberté de vibration et 3N-5 pour les molécules linéaires.
Cependant, toutes les liaisons inter-atomiques ne sont pas capables d'absorber de l'énergie lumineuse infrarouge, même dans le cas où la fréquence de la lumière est la même que la

fréquence propre de la liaison. Seules les liaisons qui présentent un moment électrique dipolaire oscillant sont actives dans l'infrarouge. figure 6 montre des exemples de quelques modes vibratoires typiques. A chaque mode correspond une fréquence propre fondamentale et plusieurs autres fréquences associées aux harmoniques. De plus, on observe souvent des interactions entre les modes d'une liaison particulière et ceux d'autres liaisons. Ces interactions se traduisent par l'apparition de bandes combinaison. De telles bandes apparaissent à des fréquences qui sont elles-mêmes des combinaisons linéaires des fréquences des bandes fondamentales. Par exemple, si les fréquences de deux modes formant une combinaison sont représentées par $\upsilon_1$ et $\upsilon_2$, la fréquence de la bande de combinaison $\upsilon_{comb}$ est donnée par :

$$\upsilon_{comb} = \alpha\, \upsilon_1 + \beta \upsilon_2 \qquad \text{Eq.1}$$

où $\alpha$ et $\beta$ sont des nombres entiers (généralement 1, 2 ou 3).
Ainsi, comme pour les harmoniques, les bandes de combinaison apparaissent à des fréquences plus élevées (c'est-à-dire à des longueurs d'onde inférieures) que les bandes fondamentales.
Par exemple pour une molécule non-linéaire à 3 atomes, on a 3 degrés de liberté de vibration :
- Vibration de valence : élongation symétrique $\upsilon s$
- Vibration de valence : élongation antisymétrique $\upsilon as$
- Vibration de valence : déformation dans le plan $\delta$

Pour une molécule à 4 atomes, il y a 6 degrés de liberté de vibration:
- Vibration de valence : élongation
- Vibration de valence : déformation dans le plan $\delta$
- Balancement (rocking)
- Cisaillement (scissoring)
- Hochement (wagging)
- Torsion (twisting)

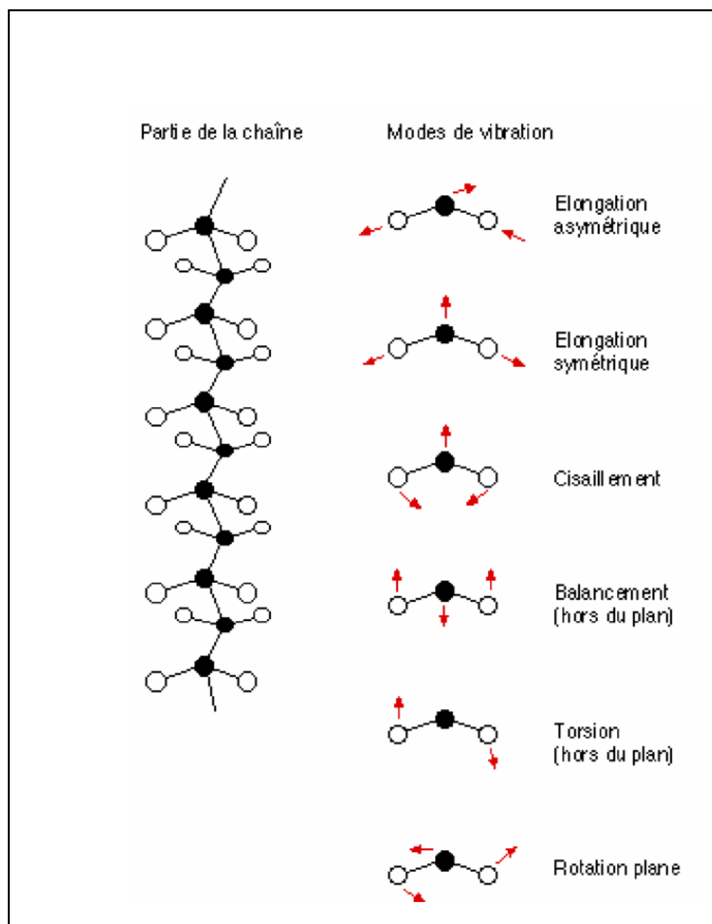



Figure  Exemple de vibrations atomiques : la chaîne hydrocarbonée

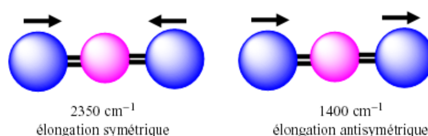
Le spectre moyen infrarouge peut être grossièrement divisé en 3 régions : de 4000cm-1 à 1500 cm-1 se trouvent les bandes d'absorption des vibrations d'élongation ν de liaisons principales (O-H, N-H, C-H, C=O, C=C), de 1500 à 1000 cm -1 les bandes de déformations δ (C-H) ainsi que quelques vibrations d'élongation (C-O, P=O) et pour les nombres d'onde inférieurs à

1000 $cm^{-1}$ les vibrations complexes (« respiration » des structures cycliques) et des systèmes éthyléniques ou aromatiques.

Les molécules polyatomiques comme le $CO_2$, possèdent deux modes de vibration de valence. Dans la vibration symétrique chaque atome d'oxygène (O) s'éloigne de l'atome de carbone au même moment. Dans la vibration antisymétrique un oxygène s'approche de l'atome de carbone et l'autre s'éloigne, d'où les angles de liaisons changent continuellement, le mode ainsi obtenu est un mode de déformation angulaire. L'IR a dans cette unité un domaine étendu de 5000 à 200 $cm^{-1}$. Trois grandes régions peuvent être distinguées de 4000-2000$cm^{-1}$ (Stretching), de 2000-1500 $cm^{-1}$ (Bending) et de 1500-600 $cm^{-1}$ (zone d'empreintes). Pour les molécules possédant plus de deux atomes, la situation est beaucoup plus complexe. En effet, pour une molécule de n atomes, on pourra distinguer 3n-6 modes de vibration (3n-5 si la molécule est linéaire).

L'absorption infrarouge par la molécule met en jeu deux types de vibration :

- vibration d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison A - B, notée $\nu_{A-B}$
- vibration de déformation (ou flexion) correspondant à la variation d'un angle de valence, notée $\delta_{A-B}$




## I.2 Etude des principales bandes caractéristiques

En spectroscopie IR, les spectres représentent la transmittance (T) en fonction du nombre d'onde ($\bar{\nu}$). La transmittance est égale au pourcentage de rayonnement ayant traversé la cellule de mesure par rapport au rayonnement

incident. Quant au nombre d'onde (exprimé en [$cm^{-1}$]), il est égal à l'inverse de la longueur d'onde. Pour interpréter un tel spectre, on utilise des tables indiquant les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques.

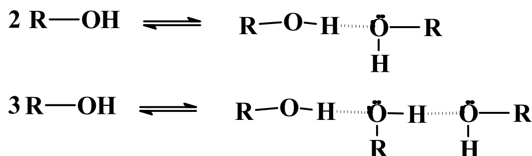
On peut en fait distinguer trois régions principales dans un spectre IR:

- (4000-1500 $cm^{-1}$): Zone des fonctions, c'est dans cette région que se trouvent les pics correspondant aux transitions vibrationnelles d'allongement de la plupart des groupes fonctionnels (R-C-H, R-OH, R-N-H, R-CH=O, R-CO-R, R-COOH,…….)
- (1500-1000 $cm^{-1}$): Empreinte digitale, il s'agit d'une région comportant de nombreux petits pics correspondant aux transitions vibrationnelles de déformation. Cette région est totalement caractéristique de la molécule.
- (1000-400 $cm^{-1}$): Région de faible énergie, on observe surtout des transitions vibrationnelles de déformation hors du plan des liaisons C-H des alcènes et des composés aromatiques. Il s'agit en fait d'une région moins importante que les deux précédentes.

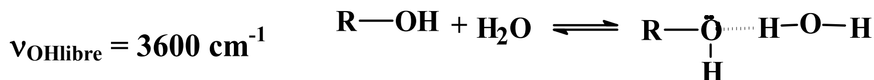
## I. 3. liaisons d'hydrogène

### a- liaison d'hydrogène intermoléculaire

* dans un milieu concentré, les alcools forment des liaisons d'hydrogène intermoléculaire entre deux ou plusieurs molécules d'alcool :



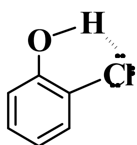

** dans un milieu dilué, c'est la formation des monomères :

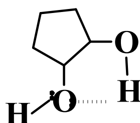


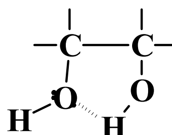
$\nu_{OHassocié}$ **= 3300 cm$^{-1}$**

Lorsqu'il y a une association, on aura une nouvelle fréquence. On constate que si la solution est concentré $\nu_{OH} = \nu_{OHassocié} = 3300$ cm$^{-1}$, si la solution est diluée $\nu_{OH} = \nu_{OHlibre} = 3600$ cm$^{-1}$. C'est la liaison d'hydrogène intramoléculaire qui est à l'origine de la variation de la valeur de la fréquence.

### b- Liaison d'hydrogène interamoléculaire



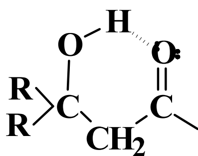




diol cis

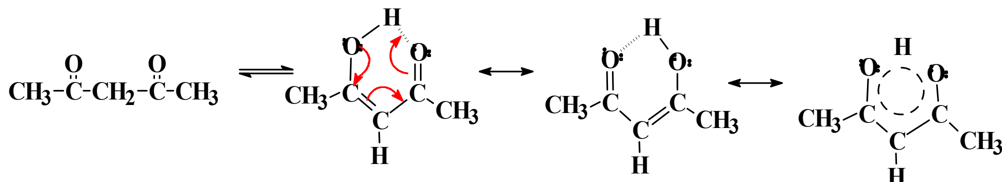
Dans ce cas la dilution n'a aucun effet sur ce type de liaison, la fréquence de vibration de la liaison –OH (νOH) reste la même que celle de $\nu_{OHlibre}$.

- **β céto-alcool**

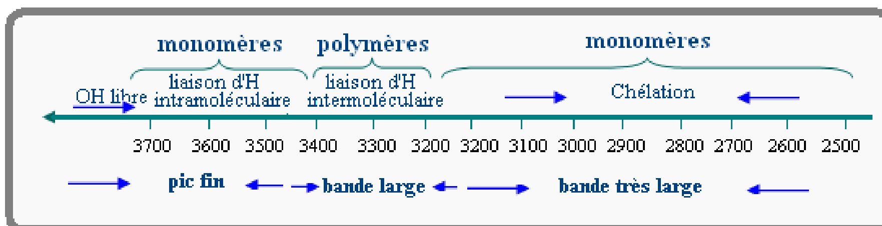



**νOH = 3484 cm$^{-1}$ , on a un pic fin**

- **Acétyl-acétone**




**νOH = 2700 cm$^{-1}$ à bande large.** **Chélation**




## I.4 Appareillage

Il existe deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

* Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.

* Un spectromètre IR **à** transformée de Fourier **(IRTF)** est identique à un spectromètre à balayage le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelon) dont la position est ajustée par laser.

Ils sont composés des éléments suivants :

- source
- échantillon
- système dispersif
- détecteur

Globalement, pour les deux types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes.
Schématiquement, cet appareil se présente ainsi:

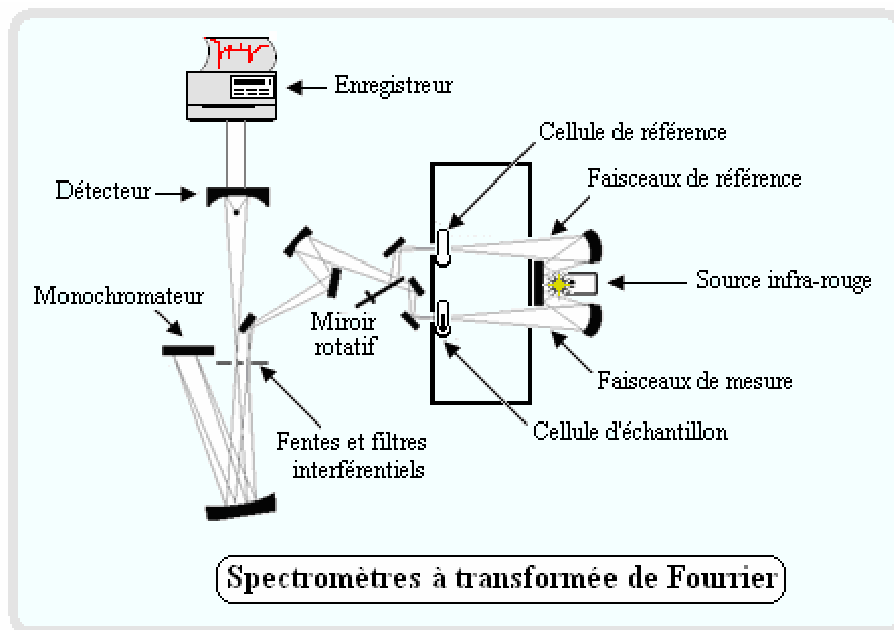



Schéma du principe du spectromètre Infra-Rouge

**a- Description du fonctionnement d'un spectromètre IR:**

- Le choix de la source dépend de la région infrarouge où l'on veut travailler. Cependant, dans la plupart des cas on travaille dans la région appelée infrarouge moyen c'est à dire entre 4000 et 400 $cm^{-1}$. On utilise généralement une source Globar à base de carbure de silicium.
- Le rayonnement IR provenant de la source est polychromatique, tout d'abord séparé en deux faisceaux équivalents dont l'un est focalisé sur une

cellule de référence et l'autre sur une cellule contenant l'échantillon, ce dernier traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombiné au faisceau de référence. Ce faisceau recombiné passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau.

- Le monochromateur consiste le plus souvent en un réseau capable de disperser le rayonnement incident en ses diverses longueurs d'onde. Ce réseau est de plus en rotation constante afin de pouvoir focaliser chaque longueur d'onde l'une après l'autre sur un détecteur.
- Le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de Deuterium Tryglycine Sulfate (DTGS). En dessous d'une température connue comme “point de Curie”, les corps ferroélectriques, comme le DTGS, montrent une forte polarisation spontanée entre certaines faces du cristal. Si la température d'un tel cristal varie, sous l'action d'un rayonnement IR, sa polarisation varie. On obtient ainsi une variation de tension fonction de la variation de température du cristal. Ce détecteur détecte les variations de température et les transforme en variation d’intensité. Cette différence d'intensité permet alors facilement d'obtenir la transmittance (T), qui s'exprime généralement en %.

L'intensité du faisceau qui arrive au détecteur est traduite sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par Transformée de FOURIER. C'est un processus mathématique permettant de décomposer

$$I'(x) = \frac{I(\gamma)}{2}(1 + \cos 2\pi\gamma x) \quad 1$$

un signal complexe, fonction du temps, en une somme de signaux simples de fréquences connues selon la relation :.

I(γ) est l'intensité fournie par la source

Cette relation comporte une partie constante (I(γ)/2) et une autre modulée :

(I(x) = I(γ)/2. Cos2πγx) qui constitue l'interférogramme.

Le spectre I(γ) est obtenu après avoir effectué la transformée de Fourier de l'interférogramme

$$I(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) . \mathrm{Cos}\, 2\pi\gamma x \, dx$$

- L'acquisition des intérferogrammes et leurs transformations en spectres sont assurées par un mini-ordinateur incorporé au spectromètre.

**Présentation de l'échantillon**

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KBr, soit des cuves, soit on dépose une goutte de liquide entre deux lames de KBr.

* **Cas des solides**

Les pastilles sont généralement faites d'un mélange de l'échantillon (de 0,1 à 1%) sous forme de poudre mélangée à du Bromure de Potassium (KBr) qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone 4000 $cm^{-1}$ à 500 $cm^{-1}$, le tout finement broyé et mélangé dans un mortier de manière à être homogène.

Le mélange est pressé à environ 10 tonnes dans une pastilleuse.

** **Cas des liquides**

Les liquides peu visqueux et volatils sont introduits dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée. Les liquides visqueux et peu volatils sont déposés entre deux lames de KBr.

*** **Cas des gaz**

Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides.

Les valeurs des fréquences de vibrations de certaines fonctions sont regroupées dans le tableau suivant :

| Groupement | Liaison | Nombre d'onde | Vibration | Intensité |
|---|---|---|---|---|
| Alcools primaires | O-H | 3640 | élongation | intense et large |
| Alcools secondaires | O-H | 3630 | élongation | intense et large |
| Alcools | O-H | 3620 | élongation | intense et large |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| tertiaires | | | | |
| Acides | O-H | 3550-3500 | élongation | intense et très large |
| Amines primaires | N-H | 3500<br>3410 | élongation asymétrique<br>élongation symétrique | faible<br>faible |
| Amides primaires | N-H | 3500<br>3400 | élongation asymétrique<br>élongation symétrique | faible<br>faible |
| Amines secondaires | N-H | 3350-3310 | élongation | faible |
| Amides secondaires | N-H | 3400-3300 | élongation | faible |
| ≡C-H (alcynes) | C-H | 3340-3300 | élongation | moyenne et fine |
| Aromatiques | C-H | 3080-3030 | élongation | moyenne |
| $=CH_2$ (alcènes) | C-H | 3080<br>2975 | élongation asymétrique<br>élongation symétrique | moyenne<br>moyenne |
| $-CH_3$ (alcanes) | C-H | 2960<br>2870 | élongation asymétrique<br>élongation symétrique | forte<br>moyenne |
| $-CH_2-$ | C-H | 2925<br>2850 | élongation asymétrique<br>élongation symétrique | forte<br>forte |
| -C-H | C-H | 2890 | élongation | faible |
| Aldéhydes | C-H | 2830-2720<br>2650 | élongation asymétrique<br>élongation symétrique | faible<br>moyenne |
| Nitrile | -C≡ N | 2260-2210 | élongation | moyenne à forte |
| Aromatiques | C-H | 2000-1660 plusieurs bandes | harmonique des déformations C-H | faible |
| Aldéhydes aliphatiques | C=O | 1740-1720 | élongation | forte |
| Aldéhydes aromatiques | C=O | 1715-1695 | élongation | forte |
| Cétones linéaires | C=O | 1725-1705 | élongation | forte |
| Acides | C=O | 1800-1740 | élongation | forte |
| Esters aliphatiques | C=O | 1750-1730 | élongation | forte |
| Cétones aromatiques | C=O | 1700-1670 | élongation | forte |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Amides secondaires | C=O | 1700-1630 | élongation | forte |
| Amides primaires | C=O | 1690-1620 | élongation | forte |
| Alcane | C-C | 1000-1250 | élongation | forte |
| Alcène | C=C | 1645 | élongation | moyenne |
| Aromatiques | C=C | 1600 et1500 | élongation | variable |
| Alcyne | C≡ C | 2150-2100 | élongation | faible |
| Amines primaires | N-H | 1640-1560 | déformation cisaillement | forte à moyenne |
| Amines secondaires | N-H | 1580-1490 | déformation | très faible |
| Amides primaires | N-H | 1650-1590 | déformation | moyenne |
| Amides secondaires | N-H | 1570-1510 | déformation | |
| $-CH_2-$ | C-H | 1470 | déformation cisaillement | moyenne |
| $-CH_3$ (alcanes) | C-H | 1460<br>1380 | déformation asymétrique<br>déformation symétrique | moyenne |
| -CH | C-H | 1340 | déformation | faible |
| Alcools | O-H | 1410-1330 | déformation dans le plan | |
| Acides | O-H | 1380-1280 | déformation dans le plan | moyenne |
| Amines | C-N | 1230-1030 | élongation | moyenne |
| Amines aromatiques | C-N | 1360-1180 | élongation | moyenne à forte |
| Esters | C-O | 1300-1050 | élongation 2 bandes | |
| Acides | C-O | 1190-1075 | élongation | forte |
| Alcools tertiaires | C-O | 1150 | élongation | variable |
| Ether | C-O | 1150-1070 | élongation | |
| Alcools secondaires | C-O | 1100 | élongation | variable |
| Alcools | C-O | 1050 | élongation | variable |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| primaires | | | | |
| Aromatiques | C-H | 900-700 | déformation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution | variable |
| Amine primaire | N-H | 900-650 | déformation torsion | moyenne et large |
| $(CH_2-)n$ | C-H | 725-720 | déformation balancement n>4 | faible |

**Fréquences de vibration du benzène substitué en $cm^{-1}$**

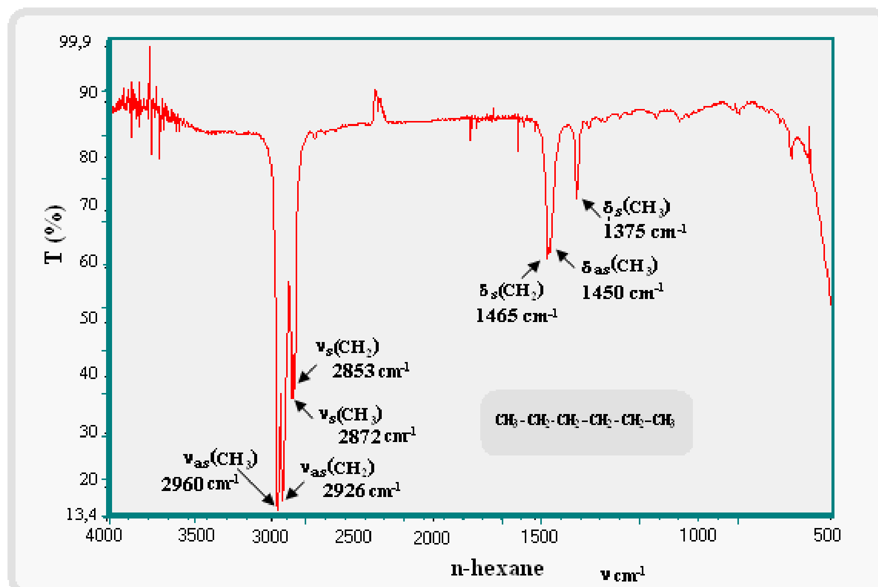
| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{sp^2}-H$ (aromatique) | Valence | 3030-3080 | Moyenne |
| $C_{sp^2}-H$ (aromatique) monosubstitué | Déformation hors du plan | 690 – 770<br>730 - 770 | forte<br>forte |
| $C_{sp^2}-H$ (aromatique) o-disubstitué | Déformation hors du plan | 735 - 770 | forte |
| $C_{sp^2}-H$ (aromatique) m-disubstitué | Déformation hors du plan | 680 – 725<br>750- 810 | moyenne<br>forte |
| $C_{sp^2}-H$ (aromatique) p-disubstitué | Déformation hors du plan | 800 - 860 | forte |
| $C_{sp^2}-H$ (aromatique)1,2,3-trisubstitué | Déformation hors du plan | 685 – 720<br>770- 800 | moyenne<br>forte |
| $C_{sp^2}-H$ (aromatique) 1,2,4-trisubstitué | Déformation hors du plan | 800 – 860<br>860 - 900 | forte<br>moyenne |
| $C_{sp^2}-H$ (aromatique) 1,3,5-trisubstitué | Déformation hors du plan | 675 – 730<br>810 - 865 | forte<br>forte |

## I. 5 Application de l'IR à la détermination des fonctions organiques.

Les spectres IR sont donc tracés dans l'intervalle maximal [400, 4000] ($cm^{-1}$), la grandeur portée en ordonnée étant la transmittance $T = I/I_0$ ou l'absorbance (ou densité optique) A = log
$I_0/I$ , I étant l'intensité transmise par l'échantillon et $I_0$ l'intensité transmise par la référence.

Nous allons passer en revue les diverses fonctions grâce à l'étude de quelques spectres :

**a- Les alcanes.**



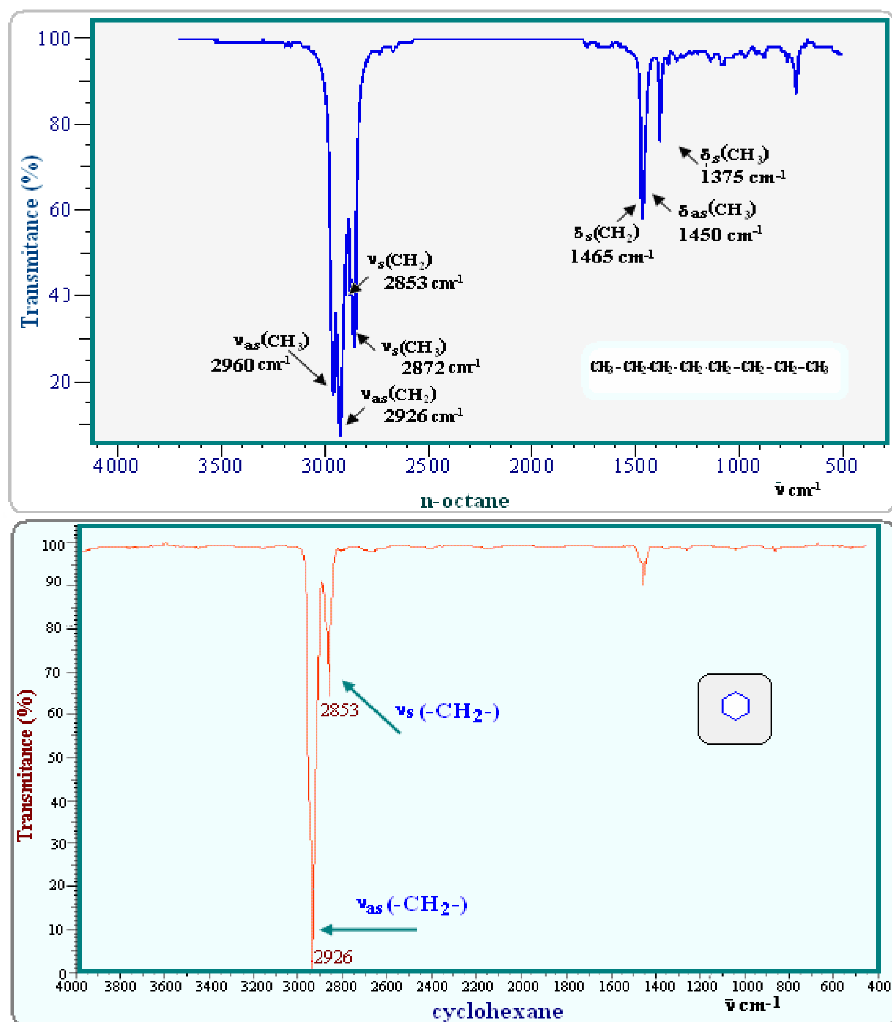

On trouve principalement les vibrations d'élongation de la liaison C–H entre 3000 et 2840cm$^{-1}$. Nous retrouvons ici les fréquences suivantes :

$\nu_{as}(CH_3)$ : 2960 cm$^{-1}$ $\nu_{s}(CH_3)$ : 2872 cm$^{-1}$

$\nu_{as}(CH_2)$ : 2926 cm$^{-1}$ $\nu_{s}(CH_2)$ : 2853 cm$^{-1}$

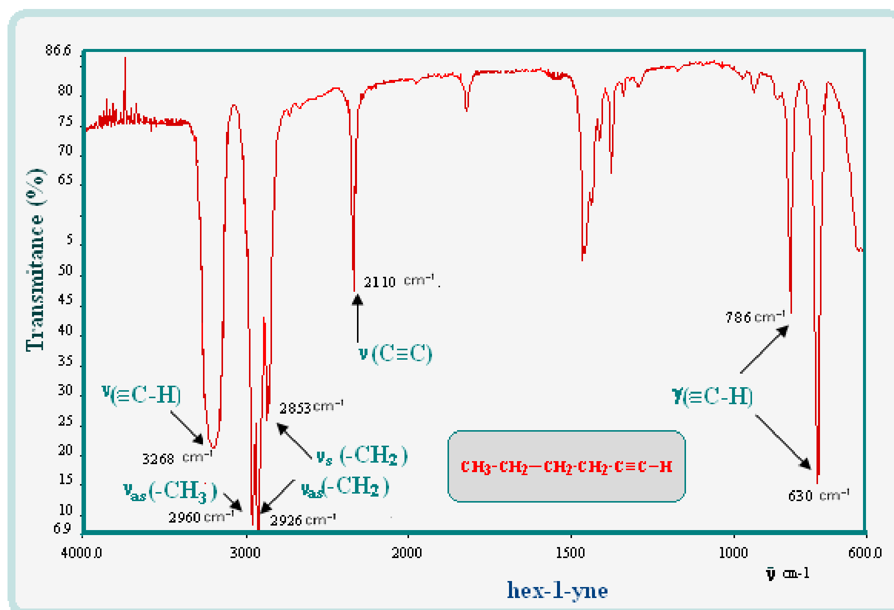
Vers 1400 cm$^{-1}$ se situent les vibrations de déformation dans le plan des liaisons C–H : $\delta_{as}(CH_3)$ : 1450 cm$^{-1}$ $\delta_{s}(CH_3)$ : 1375 cm$^{-1}$ $\delta_{s}(CH_2)$ : 1465 cm$^{-1}$

Une vibration de déformation hors du plan des liaisons $CH_2$ apparaît à 722 $cm^{-1}$. Les $\nu_{C_{sp^3}-C_{sp^3}}$ faibles et se situent entre 1200 et 1800 $cm^{-1}$.

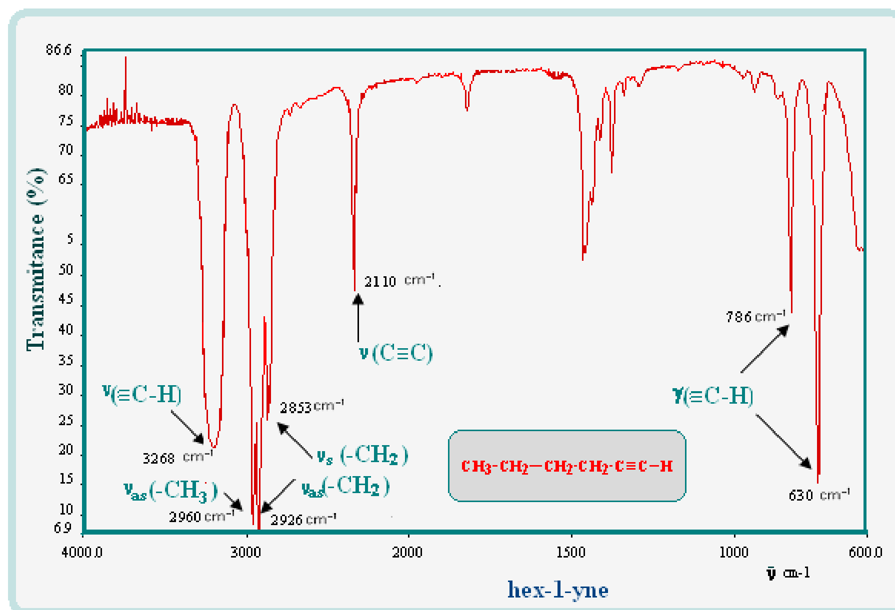


b- **Les alcènes**

Par rapport à l'exemple précédent, il apparaît deux nouveaux pics : à 1645 $cm^{-1}$, il s'agit de $\nu_{C=C}$ .À 3050 $cm^{-1}$, il s'agit de $\nu_{=C-H}$. Les vibrations des groupements saturés apparaissent toujours, et il faut encore remarquer les deux bandes $\gamma_{=C-H}$ à 986 et 907 $cm^{-1}$. Ces deux bandes ne sont à étudier que s'il y a un problème de stéréochimie éthylénique (Z ou E) non soluble par ailleurs.

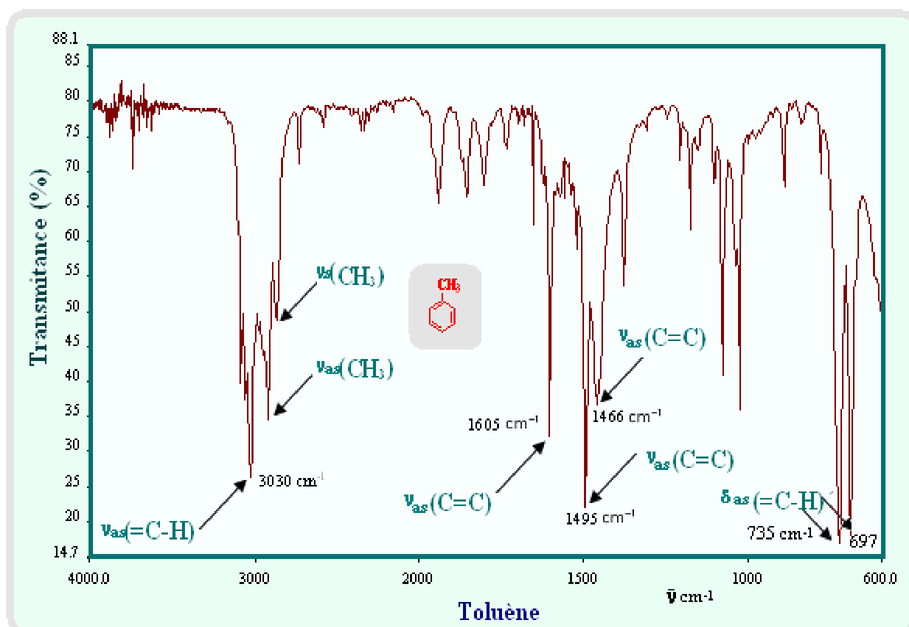


### c- Les alcynes




Il faut remarquer la faible bande de l'élongation $C_{sp} \equiv C_{sp}$ 2110cm$^{-1}$. On ne la voit pas toujours, surtout lorsqu'il s'agit d'alcynes disubstitués. Par contre, la bande d'élongation $\equiv C_{sp} - H$ s des alcynes monosubstitués est toujours intense et sort ici à $\equiv C_{sp} - H^{-1}$. Moins importante à signaler est la bande de déformation de acétylénique (630 cm$^{-1}$) , ainsi que son premier harmonique (1247 cm$^{-1}$).

## d- Composés aromatiques mononsubstitué




Il faut toujours s'intéresser aux bandes des basses fréquences : de 900 à 650 $cm^{-1}$. C'est là que l'on trouve les renseignements concernant le nombre de substituants du cycle aromatique et leur position l'un par rapport à l'autre. Sur notre exemple, l'unique bande de déformation hors du plan de la liaison $C_{Ar}-H$ aromatique $\left(\gamma_{C_{Ar}-H} \text{ à } 742\ cm^{-1}\right)$ montre l'existence d'une disubstitution –1,2 ; et ce d'autant plus sûrement qu'il s'agit d'une bande intense.

Dans l'exemple suivant (alcool benzylique avec cycle monosubstitué), on trouve deux bandes fortes $\gamma_{C_{Ar}-H}$ à 735 et 697 $cm^{-1}$, correspondant aux deux modes privilégiés de déformation hors du plan pour 5 hydrogènes aromatiques adjacents. On trouve, dans la zone allant de 1300 à 1000 $cm^{-}$

[1]les bandes de déformation dans le plan des H aromatiques. Elles sont plutôt faibles et nous ne nous en serviront pas pour la détermination fonctionnelle.

Intéressante aussi est la zone comprise entre 2000 et 1667 $cm^{-1}$ (lorsqu'il n'y a pas de carbonyle dans la molécule) où l'on retrouve les harmoniques des bandes de déformation hors du plan et dans le plan : c'est la signature de la molécule aromatique, qui peut confirmer, si nécessaire, les informations obtenues grâce aux $\gamma_{C_{Ar}-H}$ . Il faut aussi rappeler les bandes $\nu_{C_{Ar}-H}$(un peu au dessus de 3000 $cm^{-1}$, ici 3008 $cm^{-1}$), avec un plus grand nombre de bandes pour l'alcool benzylique, entre 3100 et 3000 $cm^{-1}$ (B). Il existe également plusieurs modes d'élongation des liaisons C = C aromatiques : dans cet exemple ils apparaissent à 1605, 1495, 1466 $cm^{-1}$. S'il y a conjugaison du cycle avec un doublet p ou s non liant, il peut apparaître une quatrième bande.

*** Cas du benzène disubstitué**

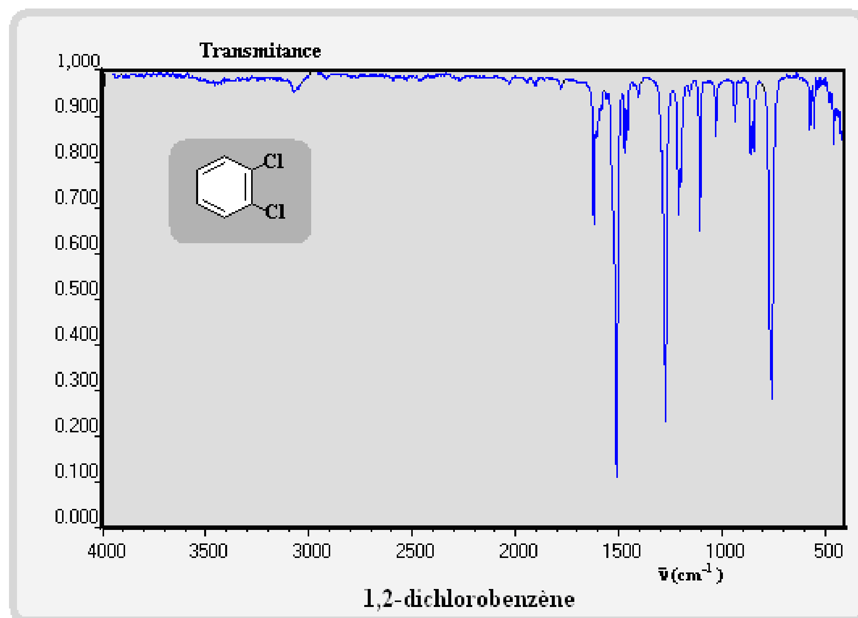
Trois régions sont particulièrement intéressantes :

- 3030 $cm^{-1}$ : vibrations d'élongation des H du phényle
- 1500 $cm^{-1}$ - 2000 $cm^{-1}$ : vibrations d'élongation du squelette aromatique
- 650 $cm^{-1}$ - 1000 $cm^{-1}$ :

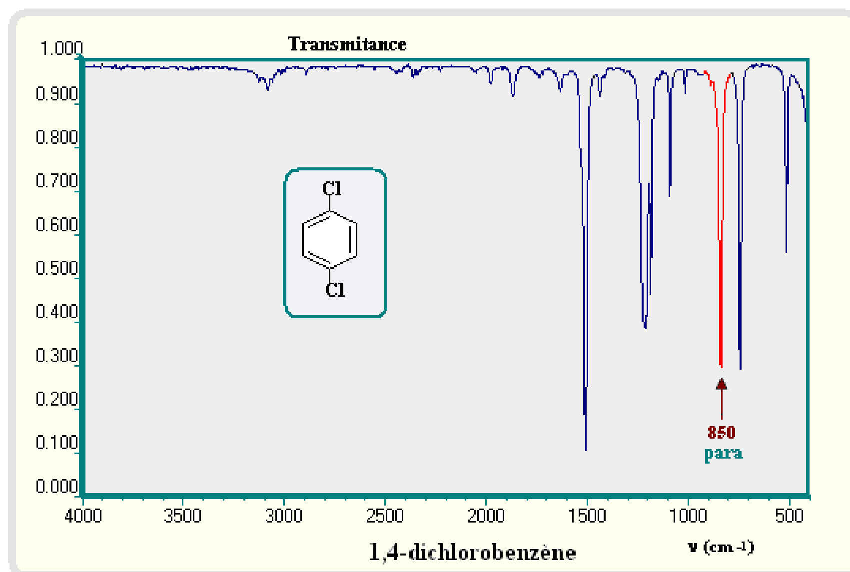
La bande de vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H est très précieuse pour identifier les isomères des aromatiques polysubstitués. Voici les ordres de grandeur des vibrations hors du plan des liaisons C-H pour des noyaux benzéniques disubstitués.

| **Composé** | **Ortho** | **Méta** | **Para** |
|---|---|---|---|
| $\nu$ ($cm^{-1}$) | 730-770 | 750-810 | 800-860 |

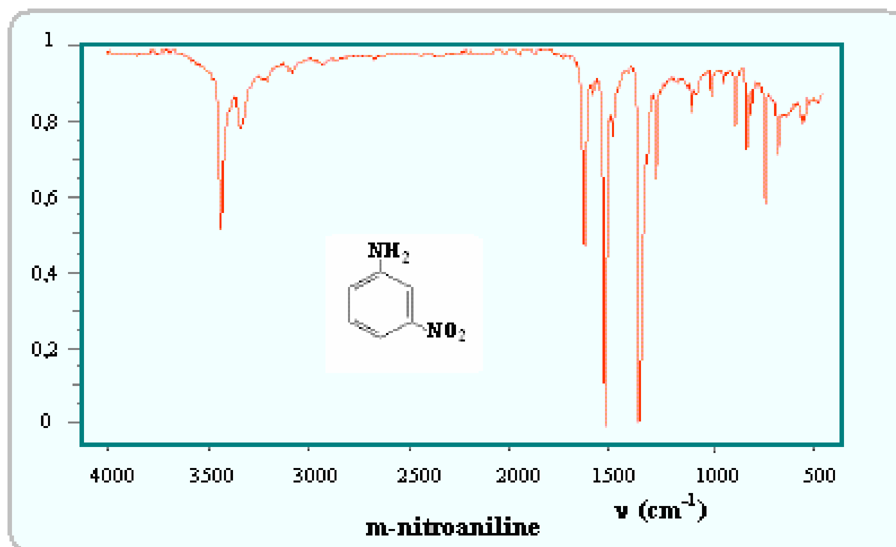
Comme application, voici le spectre infrarouge de l'isomère ortho du 1,2-dichlorobenzène.




Le spectre de l'isomère para possède une bande caractéristique à 850



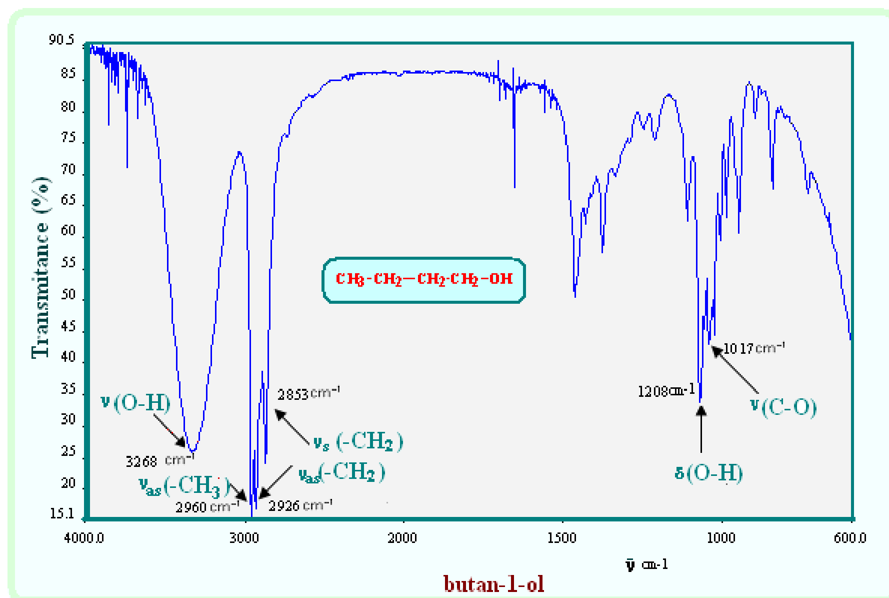
$cm^{-1}$ qui est absente dans l'isomère ortho.
Le spectre de l'isomère méta possède une bande caractéristique à 750-810 $cm^{-1}$.



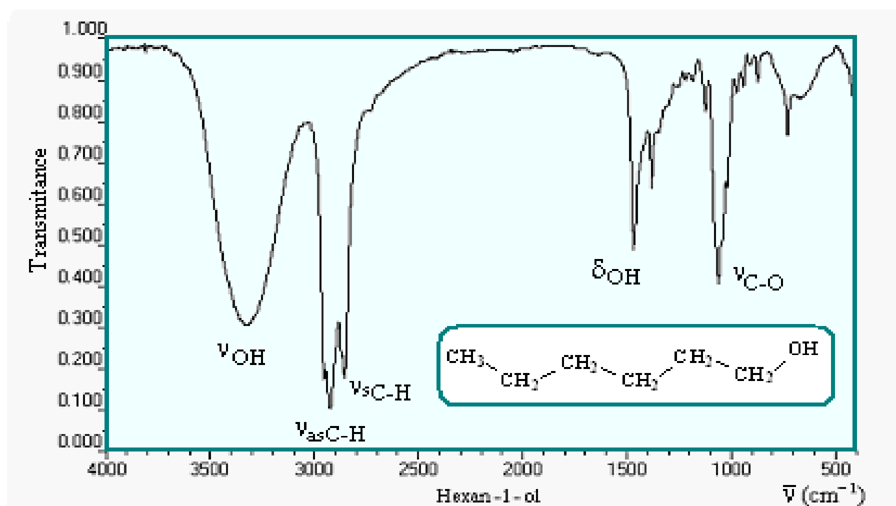

**e- Alcools et phénols.**

Les bandes caractéristiques concernent les liaisons C–O et O–H . L'élongation de O–H d'un alcool donne une absorption intense dont la fréquence dépend de l'existence ou non de liaisons hydrogène et de la classe de l'alcool. Selon le type d'alcool (primaire, secondaire ou tertiaire), les $\delta_{O-H}$ et $\nu_{C-O}$ auront des absorptions différentes :

| | I | II | III | phénol |
|---|---|---|---|---|
| $\delta_{O-H}$ (en $cm^{-1}$) | 1208 | 1355 | vers 1380 | 1360 |
| $\nu_{C-O}$ (en $cm^{-1}$) | 1017 | 1138 | vers 1160 | 1223 |



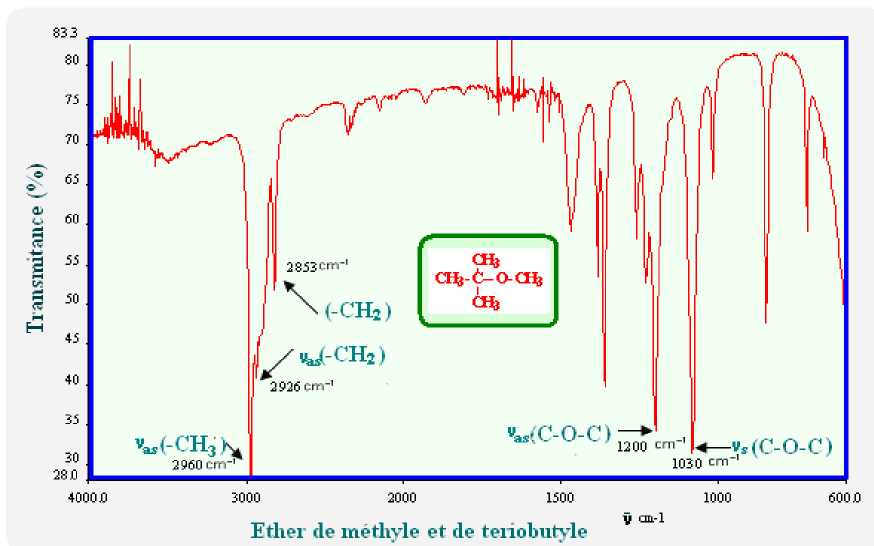

Le spectre suivant est celui de l'hexan-1-ol. Il est typique du spectre infrarouge d'un alcool pur.



Lorsque l'alcool est pur, on observe une bande large dans la partie gauche du spectre : $3200\ cm^{-1} < \nu < 3400\ cm^{-1}$. Vibration de valence des liaisons O–H associées par liaison hydrogène intermoléculaire ; par dilution dans un solvant aprotique comme $CCl_4$, cette bande disparaît au profit d'un pic fin situé dans la zone : $3590\ cm^{-1} < \nu < 3650\ cm^{-1}$.
On notera que l'association par liaison hydrogène abaisse le nombre d'onde d'absorption du vibrateur O–H.
Le phénol montre tous les pics précédents, avec les effets de la conjugaison entre les électrons π du cycle et le doublet non liant de O.

**f- Les éthers.**

La réponse caractéristique des éthers est associée à l'élongation du système C–O–C. Il y a une bande d'élongation symétrique (faible en général, sauf s'il y a conjugaison) : $1030\ cm^{-1}$ pour l'anisole ; et une bande d'élongation asymétrique, toujours forte, vers $1200\ cm^{-1}$ .



Ether de méthyle et de teriobutyle

### g- Les cétones.

Tous les composés organiques comportant un groupement carbonyle C=O ont une absorption caractéristique intense vers 1700 $cm^{-1}$: c'est la bande la plus intense et la plus nette d'un spectre IR. La valeur de l'absorption du C=O dépend de l'état physique de la molécule, des effets dus aux groupes voisins, de la conjugaison, et des liaisons H éventuelles.
Une cétone aliphatique absorbe vers 1715 $cm^{-1}$ (4-méthylbutan-2-one). La conjugaison avec une double liaison C=C diminue la force de la liaison C=O et de la liaison C=C. Il y a effet bathochrome pour les deux deux bandes d'absorptions $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ (1685 -1666 $cm^{-1}$ pour le $\nu_{C=O}$ de l'acétophénone). Le nombre d'onde est abaissé de 20 à 30 $cm^{-1}$ lorsque le groupe carbonyle est conjugué avec une double liaison éthylénique. La conjugaison ne se fait pas sentir pour les dicétones R–CO–CO–R.